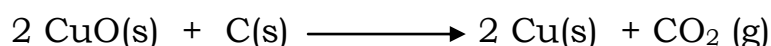


Filière SMP/SMC S1
TD de Thermochimie – Série 2

Exercice 1

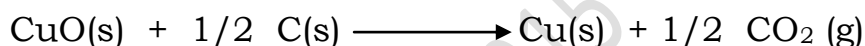
Considérons la réaction de l'oxyde de cuivre (II) et le carbone.



1- Déterminer l'avancement maximal de cette réaction lorsqu'on part initialement des mélanges suivants :

- a-** 0,02 mol de CuO(s) et 0,05 mol de C(s),
- b-** 0,10 mol de CuO(s) et 0,05 mol de C(s).
- c-** 0,10 mol de CuO(s) , 0,05 mol de C(s) et 0,10 mol de Cu.

2- L'avancement serait-il le même si on considère la réaction :



Conclure.

Exercice 2

La température de l'eau d'une bombe calorimétrique augmente de 1,617°C quand on y fait passer un courant électrique de 3,20 A sous une tension de 12,0 V pendant 27 s.

1- Déterminer la capacité calorifique du calorimètre.

2- Dans cette bombe calorimétrique, on introduit 0,3212 g de glucose (C₆H₁₂O₆ solide) avec la quantité de dioxygène juste nécessaire à sa combustion. On provoque la combustion à l'aide d'une étincelle et on note une élévation de la température de l'eau du calorimètre de 7,793°C.

- a-** Ecrire la réaction de combustion du glucose.
- b-** Calculer la variation de l'énergie interne standard du système réactionnel à 25°C.
- c-** En déduire l'enthalpie standard de combustion du glucose à 25°C.
- d-** Déterminer l'enthalpie standard de formation du glucose solide à 25°C.

Données :

- Enthalpies standard de formation à 298K en kJ.mol⁻¹:

$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = - 393,5$ $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) = - 285,8$

-Masse molaires du glucose : M = 180 g.mol⁻¹.

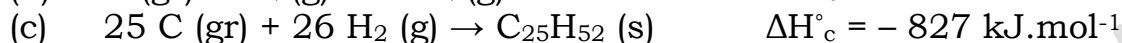
Exercice 3

1- Ecrire la réaction de combustion de la cire à chandelle $C_{25}H_{52}$ à $T = 298\text{ K}$ et $P = 1\text{ bar}$. L'eau formée est à l'état gazeux.

2- Calculer l'enthalpie de combustion de ce composé en appliquant :

- La méthode de la combinaison des réactions ci-dessous.

- La méthode des enthalpies standard de formation.



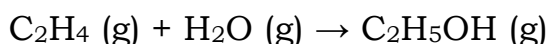
3- Calculer la quantité de chaleur dégagée par la combustion d'une bougie de 5g ainsi que le volume d'air nécessaire sachant qu'il contient 20% (en mole) de dioxygène.

Données :

Masses molaires (g/mol) : C : 12 ; H : 1

Exercice 4

Soit la réaction :



1- Etablir des cycles de Hess permettant la détermination de l'enthalpie standard de cette réaction, en utilisant :

a- les enthalpies standard de formation.

b- les enthalpies standard de combustion.

c- les enthalpies standard de liaison.

2- Calculer les valeurs dans les trois cas et commenter les différences observées.

Données :

Enthalpies standard de formation à 298K (en kJ.mol^{-1})

$\Delta_f H^\circ(C_2H_4, g) = 52,3$; $\Delta_f H^\circ(C_2H_5OH, g) = -235$; $\Delta_f H^\circ(H_2O, g) = -242,4$

Enthalpies standard de combustion à 298K (en kJ.mol^{-1})

$\Delta_c H^\circ(C_2H_4, g) = -1409,4$ et $\Delta_c H^\circ(C_2H_5OH, g) = -1407,5$

Enthalpies standard de liaison à 298 K (en kJ.mol^{-1})

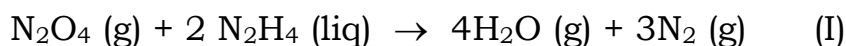
$\Delta_l H^\circ(C-H) = -415$; $\Delta_l H^\circ(C=C) = -615$; $\Delta_l H^\circ(C-C) = -347$;

$\Delta_l H^\circ(O-H) = -463$; $\Delta_l H^\circ(C-O) = -350$

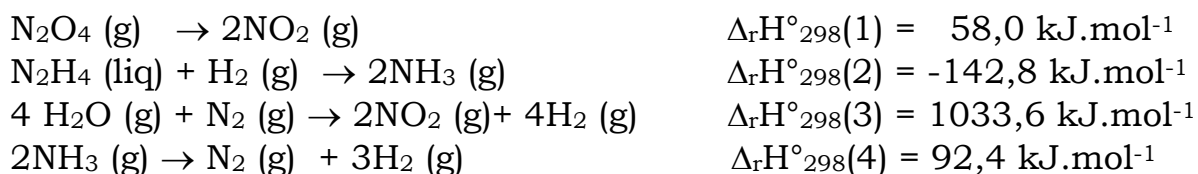
Chaleur latente de vaporisation : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(H_2O, 298K) = 44\text{ kJ.mol}^{-1}$

Exercice 5

La propulsion des fusées est assurée par des moteurs utilisant l'énergie libérée par la réaction entre l'hydrazine liquide et le tétraoxyde de diazote N_2O_4 gazeux selon l'équation bilan :



1- Déterminer à 298 K l'enthalpie standard de cette réaction, $\Delta_r H^\circ_{298}(I)$, à partir des enthalpies standard des réactions suivantes données à 298K :



2- Déterminer la variation de l'énergie interne $\Delta_r U^\circ_{298}(I)$ de la réaction

3- A 298K, la réaction est-elle plus exothermique à volume constant ou à pression constante ? Justifier.

4- Calculer la valeur de l'enthalpie standard de formation de l'hydrazine liquide, $\Delta_f H^\circ_{298}(N_2H_4, liq)$.

5- a- Ecrire la réaction de formation de l'hydrazine liquide à 298K.

b- Calculer la valeur de $\Delta_f H^\circ_{298}(N_2H_4, liq)$ à partir des énergies de liaison.

6- Sachant qu'à 400K, N_2H_4 se trouve à l'état gazeux, déterminer à cette température l'enthalpie standard de la réaction (I), $\Delta_r H^\circ_{400}(I)$. En déduire la variation de l'énergie interne $\Delta_r U^\circ_{400}(I)$.

7- On fait réagir 1,28 g de $N_2H_4(g)$ avec la quantité nécessaire de $N_2O_4(g)$ à 400K et à volume constant, calculer la quantité de chaleur dégagée par le système.

Données :

- Enthalpies standard de formation à 298K en kJ.mol^{-1} :

$\Delta_f H^\circ(H_2O, g) = -241,8$; $\Delta_f H^\circ(N_2O_4, g) = 9,2$; $\Delta_f H^\circ(N, g) = 472,5$;
 $\Delta_f H^\circ(H, g) = 218,0$

- Enthalpies standard de liaison en kJ.mol^{-1} :

$\Delta_f H^\circ(N-N) = -170,0$; $\Delta_f H^\circ(N-H) = -390$

- Chaleur latente de vaporisation de l'hydrazine à 298K en kJ.mol^{-1} :

$\Delta_{vap} H^\circ_{298K}(N_2H_4) = 44,7$

- Capacités calorifiques molaires à pression constante en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

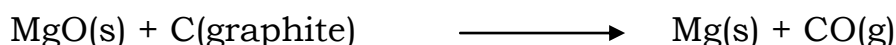
$C_p(N_2, g) = 29,1$; $C_p(H_2O, g) = 33,6$; $C_p(N_2H_4, g) = 51,8$; $C_p(N_2O_4, g) = 77,2$

- Constante des gaz parfait $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

- Masses molaires en g.mol^{-1} : N : 14 ; H : 1

Exercice 6

On considère la réaction de réduction de l'oxyde de magnésium par le carbone :



Selon la température, le métal obtenu est solide, liquide ou gazeux. Sous la pression de 1 bar, le magnésium fond à 651°C et bout à 1107°C .

Déterminer l'enthalpie standard de cette réaction à 700°C .

Données :

- Enthalpies standard de formation à 298 K (en kJ.mol⁻¹)
 $\Delta_f H^\circ(\text{CO, g}) = -110,52$ $\Delta_f H^\circ(\text{MgO, s}) = -601,83$
- Capacités calorifiques à pression constante (en J.K⁻¹.mol⁻¹)
 $C_p(\text{Mg, s}) = 23,89$ $C_p(\text{Mg, liq}) = 32,51$
 $C_p(\text{CO, g}) = 29,31 + 3,07 \cdot 10^{-3}T$ $C_p(\text{MgO, s}) = 37,42 + 0,37 \cdot 10^{-3}T$
 $C_p(\text{C, graphite}) = 11,29 + 10,87 \cdot 10^{-3}T$.
- Enthalpie standard de fusion du magnésium : 8.96 kJ.mol⁻¹

Exercices à faire chez soi

Exercice I

On dispose à 25°C des enthalpies standard de combustion du carbone graphite $\Delta_c H^\circ_1 = -393,5$ kJ.mol⁻¹, du soufre solide $\Delta_c H^\circ_2 = -297,1$ kJ.mol⁻¹ et du sulfure de carbone CS₂ (liquide) $\Delta_c H^\circ_3 = -1109$ kJ.mol⁻¹.

1- Ecrire les réactions de combustion de ces trois composés en considérant que les produits formés au cours de la combustion sont CO₂ et/ou SO₂ à l'état gazeux.

2- Déterminer l'enthalpie standard de formation de CS₂(liq) à 25°C.

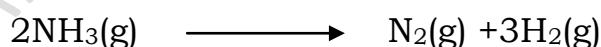
3- A partir des données suivantes :

- Enthalpie standard de formation de C(g) : $\Delta H^\circ_4 = 74,2$ kJ.mol⁻¹
- Enthalpie standard de formation de S(g) : $\Delta H^\circ_5 = 280,3$ kJ.mol⁻¹
- Enthalpie standard de vaporisation de CS₂: $\Delta H^\circ_6 = 26,8$ kJ.mol⁻¹

Calculer l'enthalpie de liaison S=C dans CS₂ (de formule développée S=C=S).

Exercice II

L'ammoniac NH₃ subit une décomposition thermique (supposée totale) en phase gazeuse en donnant du dihydrogène et du diazote selon la réaction :



Calculer pour cette réaction

- 1-** La variation d'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ_{298\text{K}}$.
- 2-** La variation de l'énergie standard $\Delta_r U^\circ_{298\text{K}}$.
- 3-** La variation d'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ_{598\text{K}}$.

Données

- Constante des gaz parfaits : $R = 8.31$ J.K⁻¹.mol⁻¹,
- Enthalpie standard de formation de l'ammoniac gazeux à 25°C :
 $\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{NH}_3, \text{g}) = -46,1$ kJ.mol⁻¹,
- Capacités calorifiques molaires à pression constante C_p (J.K⁻¹.mol⁻¹)
 $C_p(\text{N}_2, \text{g}) : 29,1$; $C_p(\text{H}_2, \text{g}) : 28,9$; $C_p(\text{NH}_3, \text{g}) : 35,1$.